

003924799

WPI Acc No: 1984-070343/198412

Related WPI Acc No: 1991-001273

XRAM Acc No: C84-030055

XRPX Acc No: N84-053079

Positive and negative working resist compsn. - comprising polymer with acid labile gps., cationic photoinitiator and sensitisier

Patent Assignee: IBM CORP (IBMC)

Inventor: FRECHET J M J; ITO H; WILLSON C G

Number of Countries: 005 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 102450	A	19840314	EP 83104285	A	19830502	198412 B
JP 59045439	A	19840314	JP 83109463	A	19830620	198417
US 4491628	A	19850101	US 82410201	A	19820823	198503
JP 90027660	B	19900619	JP 83109463	A	19830620	199028
EP 102450	B	19910904				199136
DE 3382401	G	19911010				199142

Priority Applications (No Type Date): US 82410201 A 19820823

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 102450	A	E	12		

Designated States (Regional): DE FR GB

EP 102450	B
-----------	---

Designated States (Regional): DE FR GB

Designated States (Regional): DE; FR; GB

Abstract (Basic): EP 102450 A

Compsns. comprise a polymer (I) with recurrent acid labile pendant gps. (II), a cationic photoinitiator (III) which generate an acid upon exposure to radiation, and a sensitisier (IV) which absorbs radiation and transfers energy to the photoinitiator.

(I) are pref. homo or copolymers of poly(tert-butyloxy carbonyloxy-alpha-alkylstyrene); poly(p-tert-butyloxy carbonyloxy-alpha-methylstyrene); poly(tert-butyloxycarbonyl oxystyrene); poly(p-tert-butyloxy carbonyloxy-styrene); poly(tert-butylyvinyl benzoate); poly(tert-butyl methacrylate); (II) are pref. tert-butylesters of carboxylic acid or tert-butyl carbonates of phenols. (III) is pref. aryl diazonium salt, diaryliodonium salt or a triarylsulphonium salt. (IV) is pref. a dye, polycyclic aromatic cpd. pyrene or perylene.

Compsns. with recurring aromatic rings are resistant to plasma and reactive ion etching. Compsns. with triaryliotonium or triarylsulfonium metal halides give very high resolution images even in films thicker than 2 microns, in deep UV light (200-300 nm) exposure.

Dwg. 0/0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 特許公報 (B2)

平2-27660

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑪⑫公告 平成2年(1990)6月19日

G-03-F 7/038

7124-2H

7/039

7124-2H

H-01 L 21/027

7376-5F H 01 L 21/30

301 R

発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 レジスト組成物

⑫ 特願 昭58-109463

⑪ 公開 昭59-45439

⑫ 出願 昭58(1983)6月20日

⑪ 昭59(1984)3月14日

優先権主張 ⑬ 1982年8月23日⑪米国(US)⑫410201

⑬ 発明者 ヒロシ・イトー アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノゼ・ヴィア・コリナ7221番地

⑬ 発明者 カールトン・グラン アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノゼ・ハーディング・アベニュー896番地

⑬ 発明者 ジーン・エム・ジエ カナダ国オンタリオ州オタワ・スタンステッド・ロード810番地

⑬ 出願人 インターナショナル アメリカ合衆国 10504 ニューヨーク州 アーモンクビジネス マシーンズ (番地なし)

⑬ 代理人 弁理士 岡田 次生 外1名

審査官 阿久津 弘

⑬ 参考文献 特開 昭51-36932 (JP, A) 特開 昭49-84638 (JP, A)

特開 昭52-110102 (JP, A) 特開 昭51-45518 (JP, A)

1

2

⑬ 特許請求の範囲

1 カルボン酸のtert-ブチル・エステル又はフエノールのtert-ブチル・カルボナートよりも、酸に対して不安定な反復的に存在する枝分れた基を有する重合体と、放射に対してさらされたときに酸を生じる光重合開始剤とを含むレジスト組成物。

発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、レジスト組成物に於て有用な、或る種の重合体と光陽イオン重合開始剤 (cationic photoinitiator) との混合物に係り、更に具体的に云えば、現像剤を選択することによってポジ型又はネガ型に働きそして又遠紫外線から可視光線迄の種々の波長に対して感応し得る、有用な混合物に係る。それらの中の或る種の混合物は更に、プラズマ食刻及び反応性イオン食刻に対して耐性

を有している。

〔従来技術〕

ビニル及び複素環の単量体の光陽イオン重合、並びにオニウム塩の光分解により生じた酸によつて開始されるオキシラン及びチラン (thirane) の環を含む重合体の光交叉結合は周知であ。米国特許第4210449号及び第4273668号明細書は、陽イオン重合及び交叉結合の為の光重合開始剤としてオニウム塩を用いる事を示している。

米国特許第3984253号明細書は、ポジ型の像を形成するために、ジアゾニウム塩の如き酸を生じる化合物を加えることにより、ポリフタル酸アルデヒドを紫外線、電子ビーム及びX線に対して感応せしめることを示している。

米国特許第4311782号明細書は、酸を形成する化合物と、周期的に存在するオルトカルボン酸エステルを有する重合性化合物とを含む、ポジ型の

本公報第4104070号明細書は、修正された像
反転プロセス (Modified Image Reversal
Process—MIRP) について記載しているが、そ
の方法は第3成分の添加及び全面露光工程を必要
とする。

いずれの従来技術も、本発明に於ける特定の重
合体を用いることを示しておらず、又その重合体
の枝分れした基を劈開 (cleave) させて、それら
の反復的に存在する基の構造を、重合体被膜の露
光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな相違
が生じる迄、変化させるために、光陽イオン重合
開始剤を用いることについても開示していない。

〔発明の概要〕

本発明に従つて、酸に対して不安定な反復的に
存在する枝分れした基 (recurrent acid labile
pendant groups) を、アリールジアソニウム、
ジアリールヨードニウム、又はトリアリールスル
ホニウム等の金属ハロゲン化物と組合わせること
により、現像剤を適切に選択することによってポジ
型又はネガ型のレジストとして働く、紫外線、
電子ビームはX線に対して感応するレジスト組成
物が得られる。上記開始剤を含む重合体が基板上
に薄に被膜として被覆され、制御された条件の下
でペークされ、放射に対してパターン状にさらされ、
そして制御された条件の下でポストペーク
される。放射に対してさらされた被膜の部分に於
て、重合体の酸に対して不安定な反復的に存在す
る枝分れした基が劈開されて、極性を有する反復
的に存在する基が形成され、露光領域がアルカリ
現像剤又は極性溶媒で処理されることにより選択
的に除去される。上記被膜の未露光領域は、無極
性であるために、無極性溶媒で処理されることに
より選択的に除去される。従つて、露光領域及び
未露光領域の溶解度特性に大きな相違が存在す
るために、現像剤を適切に選択することによって、
像の反転が極めて容易に達成される。本発明に於
ける溶解特性に相違を生ぜしめる機構は、上記従
来技術の機構と全く異つている。上記従来技術
は、ネガ型の場合には交叉結合に依存してポジ型
の場合には主鎖の劣化に依存しているが、本発明
は側鎖の劈開に関連している。

本発明の一実施例に於ては、用いられる組成物

の性質により、アリールヨードニウム塩の吸収
極大が水銀ランプの出力のスペクトラルに適合され
得る。更に、ジアリールヨードニウム塩及びトリ
アリールスルホニウム塩は、約300nm辺は吸収し
ないが、単に増感剤成分を更に加えることによつ
て、中間の紫外線から可視光線迄のより長い波長
に於けるパターン化が可能になる。

反復的に存在する芳香族の環を含む、本発明に
よる組成物は、プラズマ食刻及び反応性イオン食
刻に対して耐性を有するという、もう1つの望ま
しい特性を有している。

ジアリールヨードニウム又はトリアリールスル
ホニウム金属ハロゲン化物を含む本発明による組
成物は、遠紫外線に対して著しく感応して、2μ
よりも厚い被膜に於ても垂直に近い壁の角度を有
する極めて高解像力の像を生じるので、遠紫外線
(200~300nm) による露光とともに用いられたと
きに特に有用且つ有利である。

本発明に於ては、放射に対してさらされた
ときに強い酸を生じるすべての物質が光重合開始
剤になり得ることを理解されたい。しかしながら、
最も好ましい光重合開始剤は、置換されてい
ない、及び対称的に又は非対称的に置換された、
ジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスル
ホニウム塩である。トリアリールセレノニウム塩
も有用である。置換されたアリールジアニウム塩
も同様に用いられ得る。本発明に於ける塩の最も

好ましい対アニオン (gegenanions) は、テトラ
フルオロ硼素酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸
塩、ヘキサフルオロ砒素酸塩及びヘキサフルオロ
磷酸塩の如き錯体金属ハロゲン化物であるが、本
発明がそれらの対アニオン及び光重合開始剤に現
定されることはない。放射に対してさらされたと
きに酸を生じる、広範囲の化合物が用いられ得
る。本発明に於て、用いられる開始剤の量は、重
合体に対して1乃至100重量%の範囲である。そ
の好ましい濃度範囲は5乃至50重量%である。

本発明に於ける好ましい重合体は、効率的に
酸分解を生じて、前駆物質と極めて異なる極
(溶解度) を有する生成物を生じる、周期的に存
在する枝分れした基を含むビニル重合体である
しかしながら、本発明は、ビニル付加重合によ

て得られた重合体に限定されない。本発明に於て有用な重合体を合成するために、縮合、重付加及び付加縮合の如き、他の重合も用いられ得る。

好ましい酸に対して不安定な枝分れした基は、カルボン酸のtert-ブチル・エステル及びフェノールのtert-ブチル・カルボナートであるが、酸に対して不安定である広範囲の基が本発明に於て有用であることを理解されたい。それらは、当技術分野に於て周知である、トリチル、ベンジル及びベンズヒドリルによる変性体等を含む。

最も好ましい重合体は、ポリ(*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン)、ポリ(*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(tert-ブチル-*p*-ビニルベンゾアート)、ポリ(tert-ブチル-*p*-イソプロペニルフェニルオキシアセタート)、及びポリ(tert-ブチル・メタクリラート)である。

レジスト組成物を中位の紫外線から可視光線迄のより長い波長に対して感応させるために、ジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩とともに用いられる好ましい化合物は、ビレン及びペリレンの如き、多環式の芳香族である。有効な増感剤である、アクリジン等の他の染料も用いられ得る。本発明が、特定の類の染料の使用に限定されることはない。

〔実施例の説明〕

次に、前述の好ましい重合体を形成する為の好ましい合成方法を示す。光重合開始剤の合成については、既に文献に詳細に示されている。本発明を用いる為の好ましい方法も、以下に示されてい

る。

A *p*-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンの形成；

A-1

150 μ lの乾燥したテトラヒドロフラン(THF)中に溶解された5.44 μ gの*p*-ヒドロオキシアセトフェノンより成る溶液が、4.48 μ gのカリウム・tert-ブトキシドで処理された。その混合物に、THF中に溶解された10.02 μ gのジ-tert-ブチル・ジカルボナートが加えられる。室温で1時間の間攪拌された後、その反応混合物が冷水中に注がれ、得られた混合物が酢酸エチルを用いて抽出された。標準的処理工程の後、その溶液が濃縮さ

れ、生成物が室温に於て結晶化された(9.2 μ 、収率97%)。50 μ lの乾燥したTHF中に溶解された3.57 μ gの臭化メチルトリフェニルホスホニウムより成る懸濁液が、11.2 μ gのカリウム・tert-ブトキシドで処理された。30分間攪拌された後、20 μ lのTHF中に溶解された2.36 μ gの*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシアセトフェノンより成る溶液が加えられた。標準的処理工程の後、有機物の層が濃縮されて、粘性の材料が得られ、その材料がヘキサンを溶離剤として用いた高圧液体クロマトグラフィにより精製されて、1.55 μ (66%)の純粋な*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンが得られた。

15 A-2

2、2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパンの塩基触媒劈開により合成された5.64 μ gの*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレンと、6.5 μ gのカリウム・tert-ブトキシドが、50 μ lの乾燥したTHF中に溶解された混合物が、10分間攪拌され、それからTHF中に溶解された12.7 μ gのジ-tert-ブチル・ジカルボナートより成る溶液が加えられた。その結果得られたゼラチン状混合物が、20分間機械的に攪拌された後に、冷水中に注がれた。標準的処理工程の後、抽出溶剤(酢酸エチル)を蒸発させることにより、粗生成物が得られた。ヘキサンを溶離剤として用いた高圧液体クロマトグラフィにより精製されて、8.03 μ (81%)の純粋な*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンが得られた。

B *p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの形成；

乾燥したTHF中に溶解された21.7 μ gの*p*-ヒドロオキシベンズアルデヒドより成る溶液が、窒素雰囲気の下で、19.94 μ gのカリウム・tert-ブトキシドで処理された。室温で数分間攪拌された後に、42.8 μ gのジ-tert-ブチル・ジカルボナートが加えられ、その混合物が更に室温で1時間の間攪拌された。薄層クロマトグラフィにより、反応が完了したことが示され、その混合物が氷水中に注がれた。その生成物が酢酸エチルを用いて抽出され、水洗いされ、硫

酸マグネシウム上で乾燥された。溶剤が蒸発されて、*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンを形成するために直接用いられる、39-8 (99%) の粗材料が得られた。又、その生成物は、純粹な材料の*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシベンズアルデヒドを得るために、高圧液体クロマトグラフィ (HPLC) により精製された。

400mLの乾燥したTHF中に溶解された34.1gの臭化メチルフェニルホスホニウムより成る懸濁液が、窒素雰囲気の下で、10.7gのカリウム・*tert*-ブトキシドで処理された。室温で10分間搅拌された後、その黄色の溶液が、100mLの乾燥したTHF中に溶解された21.2gの*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシベンズアルデヒドより成る溶液で処理された。1時間の間搅拌された後、その混合物が冷水中に注がれ、酢酸エチルを用いて抽出された。有機物の相が洗浄され、硫酸マグネシウム上で乾燥されて、濃縮された。その粗生成物が高圧液体クロマトグラフィにより精製されて、16.6g (79%) の純粹な*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンが得られた。又は、上記粗生成物は、減圧蒸留によって精製された。

C *p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの形成：

p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン (3.000g) が高真空状態の下で乾燥され、重合アンプル中に真空蒸留された10mLの乾燥した液状の二酸化硫黄中に溶解されて、黄色の溶液が得られた。液体窒素温度で凍結されたその単量体溶液とともに、三弗化硼素エーテル錯化合物 (0.02mL、単量体に対して12モル%) が真空蒸留により導入された。 -65°C で溶けたとき、その混合物は混濁し、更に -65°C に於て1時間後に、相分離が観察された。それから、殆ど全質量が固体化した。26時間後に、アンプルが切られて開かれ、冷たいメタノールが -65°C で加えられて、重合体が白色の沈殿物として得られた。その重合体がジクロルメタン中に溶解され、メタノール中に沈殿され、メタノール中で再沈殿されることにより精製され、 38°C で真空乾燥されて、数平均分子量46900(膜オスモメトリ) を有する2614g

(87.1%) の生成物が得られた。

D ポリ (*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) の形成：

D-1

市販のポリ (*p*-tert-ビニルフェノール) が、相転条件の下で、ジ-*tert*-ブチル・ジカルボナート及び炭酸ナトリウムと反応された。得られた重合体が沈殿により有機物の相から分離されて、アリール・アルキル・カルボナートのカルボニル吸収性を示す、収率90%以上の生成物が得られた。

D-2 *p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの遊離基重合：

0.03gのアゾビスイソブチロニトリルを含む5mLのトルエン中に力解された5gの*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンより成る溶液が窒素の下で65乃至75°Cに加熱された。その混合物は一晩の後に極めて粘性になり、ジクロルメタンで希釈された後、重合体が石油エーテル中に沈殿された。白色の固体が石油エーテルで洗浄され、更にメタノールで洗浄された。その重合体は、4.1g (収率82%) の重量及び43000の数平均分子量 (オスモメトリ) を有した。

D-3 *p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの陽イオン重合：

p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン (1.000g) が高真空状態の下で乾燥され、重合アンプル中に真空蒸留された3.0mLの乾燥した液状の二酸化硫黄中に溶解されて、黄色の溶液が得られた。液体窒素温度が凍結されたその単量体溶液とともに、三弗化硼素エーテル錯化合物 (5mL、単量体に対して0.8モル%) で真空蒸留により導入された。重合が -65°C で27時間の間行われた。アンプルが切られて開かれ、冷たいメタノールが -65°C で加えられて、重合体が白色の沈殿物として得られた。その重合体がクロロホルム中に溶解され、メタノール中に沈殿され、メタノール中で再沈殿されることにより精製され、 40°C で乾燥されて、数平均分子量28900(GPC) を有する0.901g (90.1%) の生成物が得られた。

E レジスト溶液の形成、露光及び現像：

1つの典型的な実験に於て、重合体がジグラ
イム (diglyme) 又はシクロヘキサン中に固
形物が20重量%になる様に溶解され、それにオ
ニウム塩が重合体に対して20重量%の量で加え
られる。

その溶液が0.2μのテフロン・フィルタを経て
通過される。その溶液をシリコン・ウエハ上に
回転被覆することにより、レジスト層が形成さ
れる。その被覆された被膜が90乃至100°Cで30
分間ペークされる。

次に、上記被膜が、Oriel(商品名) 照射装置
又は Hybrid Technology Group Model 345
—10(商品名) Xe—Hgランプからの紫外線の
放射に対して石英マスクを経て露光され、又は
25KeVの走査電子ビームの放射或はX線の放
射に対してハターン状に露光される。

露光された被膜が90乃至100°Cで5乃至15秒間
加熱される。

その露光及び加熱された被膜が塩基の水溶液
又はアルコール中で現像されて、未露光領域に
於ける被膜の厚さを減じることなく高解像力を
有するポジ型の像が得られる。上記系は、露光
及びペークされた後に、ジクロルメタンの如き
無極性溶媒、又はヘキサンとジクロルメタンの
混合物中で現像されることによつて、容易にネ
ガ型にされ得る。

より長い波長に対する感応性は、上記レジス
ト溶液に少量のビレン又はペリレンを加えるこ
とによつて達成され得る。ビレンは、ジフェニ
ルヨードニウム塩を含むレジスト組成物を
313nmの放射に対して感応する様にするために
有効である。ペリレンは、ジフェニルヨードニ
ウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩を含む
レジスト組成物を365nm、404nm及び436nmの
放射に対して感応する様にするために有効であ
る。

F 実施例：

実施例 1

ボリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ
α-メチルスチレン) (数平均分子量46900) がジ
クライム中に、固体物が20重量%になる様に、溶
解された。トリフェニルスルホニウム・ヘキサフ
ルオロアーセナートが、重合体に対して20重量%
の量で加えられた。その溶液をシリコン・ウエハ

上に3000rpmの速度で回転被覆することにより、
0.6μの厚さを有するレジストの被膜が形成され
た。その被膜が100°Cで30分間ペークされ、紫外
線の放射に対して5乃至10mJ/cm²の照射量で石
英マスクを経て露光された。100°Cで5秒間ポー
ストペークされた後、塩基の水溶液中で60秒間現
像されることにより、高解像力を有するポジ型の
像が得られた。同様に、ジクロルメタン/ヘキサン
中で5乃至10秒間現像されることにより、ネガ
型の像が得られた。

実施例 2

ボリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ
α-メチルスチレン) (数平均分子量46900) がシ
クロヘキサン中に、固体物が30重量%になる様
に、溶解された。トリフェニルスルホニウム・ヘ
キサフルオロアーセナートが、重合体に対して20
重量%の量で加えられた。通過されたその溶液を
シリコン・ウエハ上に2000rpmの速度で回転被覆
することにより、2.4μの厚さを有するレジストの
被膜が形成された。その被膜が100°Cで330分間ペ
ークされ、254nmの狭帯域幅の紫外線に対して
50mJ/cm²の照射量で石英マスクを経て露光され
た。その露光された被膜が100°Cで15秒間ポース
トペークされた。イソプロパノール中で30秒間現
像されることにより、垂直に近い壁の角度を有し
ている、高解像力を有するポジ型の像が得られ
た。又、ジクロルメタン中で30秒間現像されること
により、ネガ型の像が得られた。

実施例 3

ボリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ
α-メチルスチレン) (数平均分子量21600) が、1、1、2、
2-テトラクロルエタンとジグライム (5:1)
との混合物中に、固体物が3重量%になる様に、
溶解された。ジフェニルヨードニウム・ヘキサフ
ルオロアーセナート (重合体に対して20重量%)
及び少量のペリレンが、重合体の溶液に加えられ
た。その溶液を石英ウエハ上に2500rpmの速度で
回転被覆することにより、厚さ1μの被膜が形成
された。その被膜が100°Cで10分ペークされ、
365nmの狭帯域幅の紫外線の放射に対して
25mJ/cm²の照射量で露光された。100°Cで2分間
ポーストペークされた後、紫外線及び赤外線分光
分析により、側鎖の基が完全に開閉されているこ
とが確認された。

実施例 4

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-

α -メチルスチレン) (数平均分子量46000) がジグライム中に、固体物が20重量%になる様に、溶解された。トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートが、重合体に対して20重量%の量で加えられた。その溶液をシリコン・ウェハ上に3000rpmの速度で回転被覆することにより、厚さ0.6 μ のレジストの被膜が形成された。その被膜が100°Cで30分間ベークされ、4.0乃至0.25 μ の線で得られる様に、25KeVの走査電子ビームの放射に対して50、20、10及び5 μ C/ cm^2 の照射量で露光された。その露光された被膜が100°Cで5秒間ポーストベークされ、イソプロパノール中で現像されて、高解像力を有するポジ型の像が得られ

た。その像の質は、10 μ C/ cm^2 に於て有好である。

実施例 5

遊離基重合により合成されたポリ (tert-ブチル・メタクリラート) がジグライム中に、固体物が20重量%になる様に溶解された。トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートが、重合体に対して20重量%の量で加えられた。その溶液をシリコン・ウェハ上に3000rpmの速度で回転被覆することにより、厚さ0.6 μ のレジストの被膜が形成された。その被膜が100°Cで30分間ベークされ、紫外線の放射に対して55mJ/ cm^2 の照射量で石英マスクを経て露光された。その露光された被膜が100°Cで20秒間ポーストベークされて、ジクロルメタン中で30秒間現像されて、高解像力を有するネガ型の像が得られた。